

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

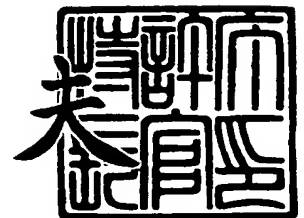
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 4 5 9 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 4 5 9 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 828813F265

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/738

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 橋本 博司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 村山 裕一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を含む層を塗設して放射線照射により硬化させた放射線硬化層、及び、強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層をこの順に有するか、(2) 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を含む層を塗設して放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末を結合剤中に分散した非磁性層、及び、強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層をこの順に有する、磁気記録媒体において、前記放射線硬化層中に無機粉末を放射線硬化型化合物 1 0 0 質量部に対して 0. 3 ~ 3 0 質量部含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 放射線硬化型化合物の 2 5 ℃における粘度が 1 0 ~ 1 , 0 0 0 m P a ・ s e c である請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 非磁性支持体の厚さが 1 0 μ m 以下である請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 放射線硬化層中に、無機粉末を放射線硬化型化合物 1 0 0 質量部に対して 0. 3 質量部以上 5 質量部未満含有する請求項 1 ~ 3 いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は非磁性支持体上に少なくとも一層の磁性層を設けた磁気記録媒体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

オーディオ用、ビデオ用、コンピュータ用などのテープ状磁気記録媒体及びフレキシブルディスクなどのディスク状磁気記録媒体として、γ-酸化鉄、C o 含有酸化鉄、酸化クロム、強磁性金属微粉末などの強磁性微粉末を結合剤中に分散させた磁性層を支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。磁気記録媒体

に用いられている支持体としては、一般にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが用いられている。これらの支持体は延伸し高度に結晶化されているため機械的強度が強く耐溶剤性に優れている。

【0003】

強磁性微粉末を結合剤中に分散させた塗布液を支持体に塗布して得られる磁性層は、強磁性微粉末の充填度が高く破断伸びが小さく脆いため、機械的な力を加えることにより簡単に破壊され支持体から剥離することがある。そこで、支持体上に下塗り層を設けて、磁性層を支持体上に強く接着させることが行われている。

【0004】

例えば、電子線などの放射線により硬化する官能基をもつ化合物、即ち放射線硬化化合物を用いて放射線硬化層を形成した磁気記録媒体が知られている（特許文献1～4参照）。これらの放射線硬化化合物を用いた放射線硬化層は、磁性層との密着力が弱く、ビデオテープなどの磁気記録媒体をVTR内で繰り返し走行させると、磁性層の一部が剥離し、ドロップアウトなどの故障の原因となるという問題があった。また、放射線硬化層上に磁性層を塗布する場合、放射線硬化層の表面が平滑であるため、ウェブハンドリングのためのロールに貼りつきやすく、シワの発生による故障が起きることがある。

【0005】

近年、MR（磁気抵抗）を動作原理とする再生ヘッドが提案され、ハードディスク等で使用され始め、また、磁気テープへの応用が提案されている。MRヘッドは誘導型磁気ヘッドに比較して数倍の再生出力が得られ、かつ誘導コイルを用いないため、インピーダンスノイズ等の機器ノイズが大幅に低下し、磁気記録媒体のノイズを下げることで大きなSN比を得ることが可能になってきた。換言すれば従来機器ノイズに隠れていた磁気記録媒体ノイズを小さくすれば良好な記録再生を行うことができ、高密度記録特性を飛躍的に向上させることができることになる。

【0006】

ところがMRヘッドは微小な熱の影響を受けてノイズ（サーマルノイズ）を発

生するという問題があり、特に、磁性層表面にある突起に当たるとその影響で突発的に且つ持続してノイズが増大するという問題があり、デジタル記録の場合エラー補正が不可能なほどの問題を起こすことがある。このサーマルノイズの問題は、記録密度が 0.5 Gbit/inch^2 以上の記録信号を再生するシステムに供される磁気記録媒体において深刻となる。

このようなサーマルノイズを低減するには、磁性層の表面性を制御することが重要であり、そのための好適な手段が望まれていた。

【0007】

このため、磁気記録媒体の平滑性と走行耐久性を改善することを目的に、磁性層または中間層に、結合剤として磁性粉末や非磁性粉末の分散性が高いポリウレタンバインダーと放射線硬化型の多官能硬化剤を含む磁気記録媒体が提案されている（特許文献5参照）。しかし、この磁気記録媒体に使用する支持体の表面粗さは極めて平滑である必要があり、塗布工程での支持体の摩擦が高く貼りつき、シワの発生による故障がおきやすく生産性が低いという問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特公平5-57647号公報

【特許文献2】

特開昭60-133529号公報

【特許文献3】

特開昭60-133530号公報

【特許文献4】

特開昭60-133531号公報

【特許文献5】

特開2002-133637号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、平滑性、電磁変換特性に優れ、製造工程中のウェブ搬送時の故障や磁性層の脱落が少ない、生産性に優れた磁気記録媒体を

提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の1)～4)によって解決された。

1) (1) 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を含む層を塗設して放射線照射により硬化させた放射線硬化層、及び、強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層をこの順に有するか、(2) 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を含む層を塗設して放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末を結合剤中に分散した非磁性層、及び、強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層をこの順に有する、磁気記録媒体において、前記放射線硬化層中に無機粉末を放射線硬化型化合物100質量部に対して0.3～30質量部含有することを特徴とする磁気記録媒体。

2) 放射線硬化型化合物の25℃における粘度が10～1,000 mPa・secである1)記載の磁気記録媒体。

3) 非磁性支持体の厚さが10 μm以下である1)または2)記載の磁気記録媒体。

4) 放射線硬化層中に、無機粉末を放射線硬化型化合物100質量部に対して0.3質量部以上5質量部未満含有する1)～3)いずれか1つに記載の磁気記録媒体。

【0011】

【発明の実施の形態】

I. 放射線硬化層

本発明の放射線硬化層は、放射線硬化型化合物及び無機粉末を含む。放射線硬化型化合物100質量部に対して無機粉末が0.3質量部以上30質量部以下含まれるが、0.3質量部以上10質量部以下含まれることが好ましく、0.3質量部以上5質量部未満含まれることが更に好ましい。

無機粉末の量が30質量部より多いと放射線硬化層表面が粗くなり好ましくない。0.3質量部未満であると放射線照射後、非磁性層或いは磁性層を塗布する工程中でウェブがロールに張り付きやすく、トラブルの原因になり好ましくない

さらに無機粉末を分散性するために公知の分散剤、表面処理剤を添加してもかまわない。この場合、あらかじめ無機粉末を分散剤又は表面処理剤と溶剤で分散しておいた液を放射線硬化型化合物に混合、分散することが好ましい。放射線硬化型化合物が共存する状態で無機粉末を分散処理すると、分散工程中に放射線硬化型化合物が重合することがあり好ましくない。

【0012】

<放射線硬化型化合物>

本発明における放射線硬化層に含まれる「放射線硬化型化合物」とは、紫外線または電子線などの放射線を照射すると重合または架橋を開始し、高分子化して硬化する性質を有する化合物をいう。放射線硬化型化合物は、外部からエネルギー（紫外線または電子線）を与えない限り反応が進行しない。このため、放射線硬化型化合物を含む塗布液は、紫外線または電子線を照射しない限り粘度が安定しており、高い塗膜平滑性を得ることができる。また、紫外線または電子線による高いエネルギーにより瞬時に反応が進むため、放射線硬化型化合物を含む塗布液では高い塗膜強度を得ることができる。

なお、本発明で用いられる放射線には、電子線（ β 線）、紫外線、X線、 γ 線、 α 線などの各種の放射線が含まれる。

【0013】

本発明における放射線硬化型化合物としては放射線官能性二重結合を有する化合物でアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリル酸アミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類などがあげられる。

【0014】

2官能の放射線硬化型化合物としては、脂肪族ジオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたものが挙げられ、例えば、以下の化合物を挙げることができる。

エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチ

レングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、シクロヘキサジオールジアクリレート、シクロヘキサジオールジメタクリレート、シクロヘキサジメタノールのジアクリレート、シクロヘキサジメタノールのジメタクリレート、水素化ビスフェノールAのジアクリレート、水素化ビスフェノールAのジメタクリレート、水素化ビスフェノールFのジアクリレート、水素化ビスフェノールFのジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジメタクリレート、など脂環族ジオールのアクリレート化合物、メタクリレート化合物。

【0015】

ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、などポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオールにアクリル酸或いは、メタクリル酸を付加したポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート。

【0016】

公知の二塩基酸、グリコールから得られたポリエステルポリオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレートも用いることができる。

公知のポリオール、ジオールとポリイソシアネートを反応させたポリウレタンにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレートを用いてもよい。

ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールFやこれらのアルキレンオキサイド付加物にアクリル酸、メタクリル

酸を付加させたものやイソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジメタクリレートなども用いることができる。

【0017】

3官能の化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロシキピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリメタクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ヒドロシキピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリメタクリレートなどを用いることができる。

【0018】

更に4官能以上としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサアクリレートなど4官能以上の化合物を用いることができる。

【0019】

これらの化合物は単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中でも、2官能のアクリレート化合物及びメタクリレート化合物が好ましく、具体的な化合物例としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、水素化ビスフェノールAのジアクリレート、水素化ビスフェノールAのジメタクリレート、トリシクロデカンジメ

タノールのジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジメタクリレートなどが好ましい。官能基数が多過ぎるかあるいは官能基濃度が高過ぎると硬化収縮が大きく、非磁性支持体との密着力が低下し、好ましくない。

【0020】

また、放射線硬化型化合物には、「低エネルギー電子線照射の応用技術（2000年（株）シーエムシー発行）」「UV・EB硬化技術（1982年（株）総合技術センター発行）」などに記載されている公知の1官能アクリレートまたはメタクリレート化合物を反応性希釈剤として併用してもよい。

併用する化合物としては、脂環式炭化水素骨格をもつアクリレート化合物が好ましい。具体的な例としてはシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートが挙げられる。

反応性希釈剤の配合量は前記の2官能以上の化合物に対して10～90質量%が好ましい

【0021】

放射線硬化型化合物の分子量は2,000以下の比較的低分子のものが好ましく、1,000以下のものが更に好ましい。分子量が低い方が、粘度が低くレベリングが高いので平滑性が向上する。

放射線硬化型化合物の粘度は、25℃において10～1,000mPa・secであることが好ましく、10～800mPa・secであることが更に好ましい。

【0022】

本発明において使用される放射線は電子線や紫外線を用いることができる。紫外線を使用する場合には前記の化合物に光重合開始剤を添加することが必要となる。電子線硬化の場合は重合開始剤が不要であり、透過深さも深いので好ましい。

電子線加速器としてはスキャニング方式、ダブルスキャニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が30～1,000

kV、好ましくは50～300kVであり、吸収線量として0.5～20Mrad、好ましくは2～10Mradである。加速電圧が30kV以下の場合にはエネルギーの透過量が不足し、300kVを超えると重合に使われるエネルギーの効率が低下し経済的でない。電子線を照射する雰囲気は窒素パージにより酸素濃度を200ppm以下にすることが好ましい。酸素濃度が高いと表面近傍の架橋、硬化反応が阻害される。

【0023】

紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は20～240W/cmのランプを用い、速度0.3m/分～20m/分で使用される。基体と水銀灯との距離は一般に1～30cmであることが好ましい。

紫外線硬化に用いる光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤が用いられる。詳細は例えば「新高分子実験学第2巻 第6章 光・放射線重合」（共立出版1995発行、高分子学会編）記載されているものを使用できる。具体例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフエニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフエニルケトン、2-2ジエトキシアセトフェノン、などがある。芳香族ケトンの混合比率は、放射線硬化型化合物100質量部に対し0.5～20質量部、好ましくは2～15質量部、さらに好ましくは3～10質量部である。

【0024】

<無機粉末>

以下に放射線硬化層に添加する無機粉末について説明する。

無機粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質化合物から選択することができ、その上に塗設する非磁性層に用いられる無機粉末と同様のものであっても良い。例えば、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム

、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α -酸化鉄である。

【0025】

これら無機粉末の粒子サイズは $0.005 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる無機粉末を組み合わせたり、単独の無機粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましい無機粉末の粒子サイズは $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径 $0.08 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。針状金属酸化物である場合は、長軸長 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、長軸長 $0.1 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。タップ密度は $0.05 \sim 2 \text{ g/ml}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ g/ml}$ である。

【0026】

非磁性粉末の含水率は好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量%、更に好ましくは $0.2 \sim 3$ 質量%、特に好ましくは $0.3 \sim 1.5$ 質量%である。無機粉末のpHは $2 \sim 11$ であるが、pHは $5.5 \sim 10$ の間が特に好ましい。比表面積は $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $10 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。結晶子サイズは $0.004 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.04 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は $5 \sim 100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。比重は $1 \sim 12$ 、好ましくは $3 \sim 6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【0027】

強熱減量は 20 質量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる無機粉末のモース硬度は 4 以上、 10 以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは $0.8 \sim 1.5$ が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは $0.9 \sim 1.2$ である。無機粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は $1 \sim 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 15$

$\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3\sim 8\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。無機粉末の 25°C での水への湿潤熱は $200\sim 600\text{erg}/\text{cm}^2$ の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。pH は $3\sim 6$ の間にあることが好ましい。

【0028】

これらの無機粉末の表面には Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0029】

具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製 HIT-100、ZAG1、戸田工業社製 α ヘマタイト DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタン TTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 α ヘマタイト E270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタン STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 α ヘマタイト α -40、テイカ製 MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製 FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製 DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製 AS2BM、 $\text{TiO}_2\text{P25}$ 、宇部興産製 100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0030】

特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと α -酸化鉄である。 α -酸化鉄（ヘマタイト）は以下のような諸条件の基で実施される。即ち、本発明における α -

Fe_2O_3 粒子粉末は、通常の（１）第一鉄水溶液に等量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液を $\text{pH} 11$ 以上にて 80°C 以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲータイト粒子を生成させる方法、（２）第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られる FeCO_3 を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法、（３）第一鉄塩水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し等量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法、及び（４）第一鉄水溶液と等量未満の水酸化アルカリまたは炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等により得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とする。

【0031】

尚、ゲータイト粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されている Ni 、 Zn 、 P 、 Si 等の異種元素が添加されていても支障はない。前駆体粒子である針状ゲータイト粒子を $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に $350 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を得る。脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイト粒子の表面に P 、 Si 、 B 、 Zr 、 Sb 等の焼結防止剤が付着していても支障はない。 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を熔融させて空孔をふさいで平滑な表面形態とさせる事が好ましいからである。

【0032】

本発明において用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末は前記脱水または焼き鈍しを

して得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al 化合物を添加し pH 調整をして前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施す事により得られる。用いられる Al 化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合の Al 化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対して Al 換算で 0.01~50 質量%である。0.01 質量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50 質量%を超える場合には粒子表面に浮遊する Al 化合物同士が相互作用するために好ましくない。

【0033】

放射線硬化層に使用する無機粉末としては、Al 化合物とともに Si 化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sb から選ばれる化合物の 1 種または 2 種以上を用いて被覆することもできる。Al 化合物とともに用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対して 0.01~50 質量%の範囲である。0.01 質量%未満である場合には添加による分散性向上の効果が殆どなく、50 質量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をする為に好ましくない。

【0034】

二酸化チタンの製法に関しては以下の通りである。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti、Fe などを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタニル溶液を濾過精製後、熱加水分解を行って、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80~1,000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類によりわけられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法の原鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、Ti は TiCl_4 に Fe は FeCl_2 となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の TiCl_4 と

分離される。得られた粗 $TiCl_4$ は精留により精製した後核生成剤を添加し、 $1,000^{\circ}C$ 以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0035】

表面処理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行なわれる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行なわれる。まず、所定量の Al 、 Si 、 Ti 、 Zr 、 Sb 、 Sn 、 Zn などの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリー pH を調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。

また、水系ばかりでなく酸化チタン粉体に $AlCl_3$ 、 $SiCl_4$ の蒸気を通じその後水蒸気を流入して Al 、 Si 表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法については G. D. Parfitt and K. S. W. Sing "Characterization of Powder Surfaces" Academic Press, 1976 を参考にすることができる。

【0036】

本発明において使用する放射線硬化層には、カーボンブラックを添加してもよい。カーボンブラックを混合させることで公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げること、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。カーボンブラックを全く添加しないことも好ましい一実施態様である。

カーボンブラックの種類はゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。放射線硬化層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0037】

カーボンブラックの比表面積は $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $20 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は $5 \sim 80 \text{ m}\mu$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ m}\mu$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 \text{ m}\mu$ である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{ml}$ が好ましい。

【0038】

本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製 BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製 #3050B, #3150B, #3250B, #3750B, #3950B, #950, #650B, #970B, #850B, MA-600, MA-230, #4000, #4010、コロンビアカーボン社製 CONDUCTEX SC、RAVEN 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。

【0039】

カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機粉末に対して50質量%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで 사용할ことができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0040】

無機粉末の添加剤、溶剤、その他は以下に記載する磁性層、非磁性層に用いられるものが適用できる。特に、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0041】

放射線硬化層の硬化後のガラス転移温度 (T_g) は $80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ が更に好ましい。ガラス転移温度が 80°C 未満であると塗布工程で粘着故障を起こすことがある。また、 150°C を超えると塗膜がもろくなることがある。

【0042】

放射線硬化層の厚みは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が更に好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると十分な平滑性が得られないことがあり、 $1.0 \mu\text{m}$ を超えると塗膜が乾燥しにくくなりので粘着故障を起こすことがある。

【0043】

II. 磁性層

<強磁性粉末>

本発明における磁性層に含まれる強磁性粉末は、強磁性金属粉末および強磁性六方晶フェライト粉末のいずれも用いることができる。

(強磁性金属粉末)

本発明における磁性層に用いられる強磁性金属粉末は、Fe を主成分とするもの (合金も含む) であれば特に限定されないが、 $\alpha\text{-Fe}$ を主成分とする強磁性合金粉末であることが好ましい。この強磁性金属粉末は、所定の原子以外に Al、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B などの原子を含んでもかまわない。前記 $\alpha\text{-Fe}$ 以外に Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、B の群から選ばれる少なくとも 1 つを含むものが好ましく、特に、Co、Al、Y が含まれるのが好ましい。さらに具体的には、Co が Fe に対して $10 \sim 40$ 原子%、Al が $2 \sim 20$ 原子%、Y が $1 \sim 15$ 原子% 含まれるのが好ましい。

これらの強磁性粉末には、後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。また、強磁性金属粉末が

少量の水、水酸化物または酸化物を含むものであってもよい。

【0044】

強磁性粉末の含水率は0.01～2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

結晶子サイズは、8～20 nm、好ましくは10～18 nmであり、特に好ましくは12～16 nmである。結晶子サイズは、X線回折装置（理学電機製 R I N T 2000）を使用し線源 Cu K α 1、管電圧 50 kV、管電流 300 mA の条件で回折ピークの半値幅から S c h e r r e r 法により求めた平均値を用いる。

強磁性金属粉末の長軸長は、10～100 nmであり、好ましくは30～90 nmであり、特に好ましくは40～80 nmである。本発明の磁気記録媒体を磁気抵抗ヘッド（MRヘッド）で再生する場合には、強磁性金属粉末の長軸長は60 nm以下が好ましい。長軸長は、透過型電子顕微鏡写真を撮影し、その写真から強磁性粉末の短軸長と長軸長とを直接読みとる方法と画像解析装置カールツァイス社製 I B A S S I で透過型電子顕微鏡写真トレースして読みとる方法を併用して求められる。

【0045】

本発明における磁性層に使用される強磁性粉末の B E T 法による比表面積（S BET）は30 m²/g 以上50 m²/g 未満が好ましく、38～48 m²/g であることが好ましい。これにより、良好な表面性と低いノイズの両立が可能となる。強磁性金属粉末の pH は、用いる結合剤との組み合わせにより最適化することが好ましい。その範囲は pH 4～12 であるが、好ましくは pH 7～10 の範囲である。強磁性粉末は必要に応じ、Al、Si、P またはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し0.1～10%であり、表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100 mg/m²以下になり好ましい。

上記強磁性金属粉末には可溶性の Na、Ca、Fe、Ni、Sr などの無機イオンを含む場合があるが、200 ppm 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明における磁性層で用いられる強磁性金属粉末は、空孔

が少ない方が好ましく、その値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については、先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば、針状、粒状、米粒状、あるいは板状いずれであっても構わないが、特に針状の強磁性粉末を使用することが好ましい。針状強磁性金属粉末の場合、針状比は4~12であることが好ましく、さらには5~12であることが好ましい。

【0046】

強磁性金属粉末の抗磁力 H_c は、 $159\sim 239\text{ kA/m}$ ($2,000\sim 3,000\text{ Oe}$)であることが好ましく、 $167\sim 231\text{ kA/m}$ ($2,100\sim 2,900\text{ Oe}$)であることがさらに好ましい。飽和磁束密度は $150\sim 300\text{ T}\cdot\text{m}$ ($1,500\sim 3,000\text{ G}$)であることが好ましく、 $160\sim 290\text{ T}\cdot\text{m}$ ($1,600\sim 2,900\text{ G}$)であることがさらに好ましい。飽和磁化 σ_s は $140\sim 170\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ (emu/g)であることが好ましく、 $145\sim 160\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ (emu/g)であることがさらに好ましい。

磁性体自体のSFD (switching field distribution) は小さい方が好ましく、0.8以下であることが好ましい。SFDが0.8以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。 H_c 分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使用する、粒子間の焼結を防止する等の方法がある。

強磁性金属粉末は、公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。焼結防止処理を行った含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeまたはFe-Co粒子などを得る方法、複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理する。含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元し、酸素含有ガスと不活性ガスの分圧、温度、時

間を制御して表面に酸化皮膜を形成する方法が、減磁量が少なく好ましい。

【0047】

(強磁性六方晶フェライト粉末)

本発明の磁性層に含まれる強磁性六方晶フェライト強磁性粉末には、例えば、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。より具体的には、マグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、さらに一部にスピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト等が挙げられる。その他、所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般には、Co-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用できる。また原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0048】

強磁性六方晶フェライト強磁性粉末の平均板径は、5～40nmの範囲であり、20～35nmであることが好ましく、20～30nmであることがさらに好ましい。トラック密度を上げるため、磁気抵抗ヘッド(MRヘッド)で再生する場合には低ノイズにする必要があり、板径は40nm以下であることが好ましい。また、平均板径が5nm以下であれば、熱揺らぎの影響を受けずに安定した磁化が望める。

強磁性六方晶フェライト強磁性粉末の板状比(板径/板厚)は、1～15であることが好ましく、1～7であることがさらに好ましい。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、小さすぎると十分な配向性が得られないため、1以上であることが好ましい。また板状比が15以下であれば、粒子間のスタッキングによりノイズを抑えることができる。この粒子サイズ範囲のBET法

による比表面積は $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符合する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子 TEM 写真より 500 粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma/\text{平均サイズ} = 0.1 \sim 2.0$ である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。例えば、酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

【0049】

強磁性六方晶フェライト粒子の抗磁力 (H_c) は、 $39.8 \sim 398 \text{ kA/m}$ ($500 \sim 5,000 \text{ Oe}$) 程度まで作成できる。抗磁力 (H_c) は、高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。本発明では抗磁力 (H_c) は、 $159.2 \sim 238.8 \text{ kA/m}$ ($2,000 \sim 3,000 \text{ Oe}$) 程度であるが、好ましくは 175.1 kA/m ($2,200 \text{ Oe}$) $\sim 222.9 \text{ kA/m}$ ($2,800 \text{ Oe}$) である。ヘッドの飽和磁化が 1.4 テスラーを越える場合は、 159.2 kA/m ($2,000 \text{ Oe}$) 以上にすることが好ましい。抗磁力 (H_c) は、粒子サイズ (板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 (σ_s) は、 $40 \sim 80 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ($40 \sim 80 \text{ emu/g}$) である。飽和磁化 (σ_s) は高い方が好ましいが、微粒子になるほど小さくなる傾向がある。飽和磁化 (σ_s) 改良のためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量を選択する等の公知の方法を用いることができる。また本発明における磁性層では W 型六方晶フェライトを用いることも可能である。

【0050】

強磁性六方晶フェライト粉末を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としては Si、Al、P、等の化合物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して $0.1 \sim 10\%$ である。磁性体の pH も分散に重要である。通常 $4 \sim 12$

程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6～11程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.01～2.0%が選ばれる。

【0051】

強磁性六方晶フェライト粉末の製法としては、(1)酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後熔融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉碎してバリウムフェライト結晶粉末を得るガラス結晶化法、

(2)バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉碎してバリウムフェライト結晶粉末を得る水熱反応法、(3)バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100℃以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉末を得る共沈法等を挙げられるが、本発明の強磁性六方晶フェライト粉末の製法は特に限定されず、いずれの製法を用いてもよい。強磁性六方晶フェライト強磁性粉末は、必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し0.1～10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的にない方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。

【0052】

<結合剤>

磁性層に用いる結合剤としてはポリウレタン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどを共重合したアクリル系樹脂、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルキラール樹脂などから単独あるいは複数の樹脂を混合して用いることができる。これらの中で好ましいのはポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、塩ビ系樹脂である。

【0053】

結合剤には磁性体、非磁性粉体の分散性を向上させるためこれらの粉体表面に吸着する官能基（極性基）を持つことが好ましい。好ましい官能基としては $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-COOM$ 、 $>NSO_3M$ 、 $>NRSO_3M$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-N^+R^1R^2R^3X^-$ などがある。ここでMは水素又はNa、K等のアルカリ金属、Rはアルキレン基、 R^1 、 R^2 、 R^3 はアルキル基又はヒドロキシアルキル基又は水素、XはCl、Br等のハロゲンである。結合剤中の官能基の量は $10 \sim 200 \mu eq/g$ が好ましく、 $30 \sim 120 \mu eq/g$ が更に好ましい。この範囲を超えても少なくとも分散性が低下する。

【0054】

結合剤には吸着官能基のほかにイソシアネート硬化剤と反応して架橋構造を形成し塗膜強度を向上させるために $-OH$ 基などの活性水素を持つ官能基を付与することが好ましい。好ましい量は $0.1 \sim 2 meq/g$ である。

結合剤の分子量は重量平均分子量で $10,000 \sim 200,000$ が好ましく、 $20,000 \sim 100,000$ が更に好ましい。この範囲より小さいと塗膜強度が不足し耐久性が低下する。大きいと分散性が低下する。

【0055】

好ましい結合剤であるポリウレタン樹脂は例えば「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（岩田敬治 編、1986年 日刊工業新聞社）に詳しく記載されているが、通常、長鎖ジオール、短鎖ジオール（鎖延長剤と呼ばれることもある）とジイソシアネート化合物の付加重合によって得られる。長鎖ジオールは分子量 $500 \sim 5000$ のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンジオールなどが用いられる。この長鎖ポリオールの種類によりポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、ポリカーボネートウレタンなどと呼ばれる。

【0056】

ポリエステルジオールとしてはアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、などの脂肪族二塩基酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン

ジカルボン酸などの芳香族二塩基酸とグリコールとの縮重合によって得られる。グリコール成分としてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル 1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノール A などがある。また、ポリエステルジオールにはこのほかに、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトンを開環重合したポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオールなども用いることができる。

ポリエステルジオールは耐加水分解性の観点で分岐側鎖をもつもの、芳香族、脂環族の原料から得られるものが好ましい。

【0057】

ポリエーテルジオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、やビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール P、水素化ビスフェノール A などの芳香族グリコールや脂環族ジオールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加重合したものなどがある。

これらの長鎖ジオールは複数の種類のものを併用、混合して用いることもできる。

【0058】

短鎖ジオールとしては上記ポリエステルジオールのグリコール成分に例示したものと同一化合物群の中から選ぶことができる。また 3 官能以上の多価アルコール例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどを少量併用すると分岐構造のポリウレタン樹脂が得られ溶液粘度を低下させたり、ポリウレタンの末端の OH 基を増やすことでイソシアネート系硬化剤との硬化性を高めることができる。

【0059】

ジイソシアネート化合物としては MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート

)、2,4-TDI (トリレンジイソシアネート)、2,6-TDI、1,5-NDI (ナフタレンジイソシアネート)、TODI (トリジンジイソシアネート)、p-フェレンジイソシアネート、XDI (キシリレンジイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート、トランスシクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート)、IPDI (イソホロンジイソシアネート)、H₆XDI (水素添加キシリレンジイソシアネート)、H₁₂MDI (水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート)などの脂肪族、脂環族ジイソシアネートなどが用いられる。

【0060】

ポリウレタン樹脂中の長鎖ジオール／短鎖ジオール／ジイソシアネートの好ましい組成は(80～15質量%)／(5～40質量%)／(15～50質量%)である。

ポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は1～5 meq/gが好ましく、1.5～4.5が更に好ましい。この範囲より少ないと力学強度が小さく、多すぎると溶液粘度が高く分散性が低下する。

ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は0～200℃が好ましく、更には40～160℃である。この範囲より低いと耐久性が低下し、高すぎるとカレンダー成形性が低下し電磁変換特性が低下する。

【0061】

ポリウレタン樹脂に前述した吸着官能基(極性基)を導入する方法としては官能基を長鎖ジオールのモノマーの一部に用いる方法、短鎖ジオールの一部に用いる方法やポリウレタンを重合した後、高分子反応で極性基を導入する方法などがある。

【0062】

塩ビ系樹脂としては塩ビモノマーに種々のモノマーと共重合したものが用いられる。

共重合モノマーとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ

) アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類、その他スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、アクリルアミド、更に官能基をもつ共重合モノマーとしてビニルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、p-ビニルフェノール、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ホスホエチル(メタ)アクリレート、スルホエチル(メタ)アクリレート、p-スチレンスルホン酸、及びこれらのNa塩、K塩などが用いられる。

塩ビ系樹脂中の塩化ビニルモノマーの組成は60～95質量%が好ましい。これより少ないと力学強度が低下し、多すぎると溶剤溶解性が低下し、溶液粘度が高く分散性が低下する。

【0063】

吸着官能基(極性基)、ポリイソシアネート系硬化剤との硬化性を高めるための官能基の好ましい量は前述したとおりである。これらの官能基の導入方法は上記の官能基含有モノマーを共重合しても良いし、塩ビ系樹脂を共重合した後、高分子反応で官能基を導入しても良い。

好ましい重合度は200～600、更に好ましくは240～450である。この範囲より小さいと力学強度が低下し、高すぎると溶液粘度が高く分散性が低下する。

【0064】

本発明に使用する結合剤を架橋、硬化させ塗膜の力学強度や耐熱性を高めるために硬化剤を用いることができる。好ましい硬化剤としてポリイソシアネート化合物がある。ポリイソシアネート化合物は3官能以上のポリイソシアネートが好ましい。

具体的にはトリメチロールプロパン (TMP) にTDI (トリレンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、TMPにHDI (ヘキサメチレンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、TMPにIPDI (イソホロンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、TMPにXDI (キシリレンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、などアダクト型ポリイソシアネート化合物。TDIの縮合イソシアヌレート型3量体、TDIの縮合イソシアヌレート5量体、TDIの縮合イソシアヌレート7量体、及びこれらの混合物。HDIのイソシアヌレート型縮合物、IPDIのイソシアヌレート型縮合物。さらにクルードMDIなどがある。

これらの中で好ましいのはTMPにTDIを3モル付加した化合物、TDIのイソシアヌレート型3量体などである。

【0065】

イソシアネート系硬化剤以外に電子線あるいは紫外線などの放射線硬化型の硬化剤を用いても良い。この場合放射線硬化官能基としてアクリロイル基またはメタクリロイル基を分子内に2個以上、好ましくは3個以上有する硬化剤を用いることができる。例えばTMP (トリメチロールプロパン) のトリアクリレート、ペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマーなどがある。この場合、硬化剤のほかに結合剤にも (メタ) アクリロイル基を導入するのが好ましい。紫外線硬化の場合はこのほかに光増感剤が併用される。

硬化剤は結合剤100質量部に対して0～80質量部添加するのが好ましい。多すぎると分散性が低下する。

【0066】

結合剤の添加量は磁性層の場合は強磁性粉末100質量部に対して、5～30質量部が好ましく、10～20質量部が更に好ましい。

【0067】

本発明における磁性層には、必要に応じて添加剤を加えることができる。添加剤としては、研磨剤、潤滑剤、分散剤・分散助剤、防黴剤、帯電防止剤、酸化防止剤、溶剤、カーボンブラックなどを挙げることができる。

これら添加剤としては、例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グ

ラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基を持つシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸基、フェネチルホスホン酸、 α -メチルベンジルホスホン酸、1-メチル-1-フェネチルホスホン酸、ジフェニルメチルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ベンジルフェニルホスホン酸、 α -クミルホスホン酸、トルイルホスホン酸、キシリルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、クメニルホスホン酸、プロピルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ヘプチルフェニルホスホン酸、オクチルフェニルホスホン酸、ノニルフェニルホスホン酸等の芳香族環含有有機ホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、オクチルホスホン酸、2-エチルヘキシルホスホン酸、イソオクチルホスホン酸、イソノニルホスホン酸、イソデシルホスホン酸、イソウンデシルホスホン酸、イソドデシルホスホン酸、イソヘキサデシルホスホン酸、イソオクタデシルホスホン酸、イソエイコシルホスホン酸等のアルキルホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、リン酸フェニル、リン酸ベンジル、リン酸フェネチル、リン酸 α -メチルベンジル、リン酸1-メチル-1-フェネチル、リン酸ジフェニルメチル、リン酸ビフェニル、リン酸ベンジルフェニル、リン酸 α -クミル、リン酸トルイル、リン酸キシリル、リン酸エチルフェニル、リン酸クメニル、リン酸プロピルフェニル、リン酸ブチルフェニル、リン酸ヘプチルフェニル、リン酸オクチルフェニル、リン酸ノニルフェニル等の芳香族リン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、リン酸オクチル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸イソオクチル、リン酸イソノニル、リン酸イソデシル、リン酸イソウンデシル、リン酸イソドデシル、リン酸イソヘキサデシル、リン酸イソオクタデシル、リン酸イソエイコシル等のリン酸アルキルエステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキルスルホン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、エルカ酸等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい塩基性脂肪酸およびこれらの金属塩、またはステアリン酸ブチル、ステア

リン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ラウリル酸ブチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい塩基性脂肪酸と炭素数2～22の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい1～6価アルコール、炭素数12～22の不飽和結合を含んでも分岐していてもよいアルコキシアルコールまたはアルキレンオキサイド重合物のモノアルキルエーテルのいずれか一つとからなるモノ脂肪酸エステル、ジ脂肪酸エステルまたは多価脂肪酸エステル、炭素数2～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミンなどが使用できる。また、上記炭化水素基以外にもニトロ基およびF、Cl、Br、CF₃、CCl₃、CBr₃等の含ハロゲン炭化水素等炭化水素基以外の基が置換したアルキル基、アリール基、アラルキル基を持つものでもよい。

【0068】

また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。

【0069】

上記分散剤、潤滑剤等は必ずしも純粋ではなく主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれても構わない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

これらの添加物の具体例としては、例えば、日本油脂社製：NAA-102、ヒマシ油硬化脂肪酸、NAA-42、カチオンSA、ナイミーンL-201、ノニオンE-208、アノンBF、アノンLG、竹本油脂社製：FAL-205、

FAL-123、新日本理化社製：エヌジエルフOL、信越化学社製：TA-3、ライオンアーマー社製：アーマイドP、ライオン社製：デュオミンTDO、日清製油社製：BA-41G、三洋化成社製：プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400等が挙げられる。

【0070】

本発明の磁性層で用いられる有機溶剤は、公知のものが使用できる。有機溶剤は、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等を使用することができる。

【0071】

これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は磁性層と非磁性層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。非磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性を上げる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が非磁性層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8～11であることが好ましい。

【0072】

本発明の磁性層で用いられるこれらの分散剤、潤滑剤、界面活性剤は磁性層および後述する非磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、無論ここに示した例のみに限られるものではないが、分散剤は極性基で吸着もしくは結合する性質を有しており、磁性層においては主に強磁性粉末の表面に、また後述する非磁性層においては主に非磁性粉末の表面に前記の極性基で吸着もしくは結合し、一度吸着した有機リン化合物は金属あるいは金属化合物等の表面から脱着しがたいと推察される。したがって、本発明の強磁性粉末表面あるいは後述する非磁性粉末表面は、アルキル基、芳香族基等で被覆されたような状態になるので、強磁性粉末あるいは非磁性粉末の結合剤樹脂成分に対する親和性が向上し、さらに強磁性粉末あるいは非磁性粉末の分散安定性も改善される。また、潤滑剤としては遊離の状態で存在するため非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられる。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性層あるいは非磁性層用塗布液の製造時のいずれの工程で添加してもよい。例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0073】

また、本発明における磁性層には、必要に応じてカーボンブラックを添加することができる。

磁性層で使用されるカーボンブラックは放射線硬化層のそれが適用できる。これらのカーボンブラックは単独または組み合わせで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合、磁性体の質量に対して0.1～30質量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。したがって本発明で使用されるこれらのカーボンブラックは、磁性層でその種類、量、組み合わせを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、PHなどの先に示

した諸特性を基に目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。

【0074】

III. 非磁性層

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に結合剤および非磁性粉末を含む非磁性層を有していてもよい。非磁性層に使用できる非磁性粉末は、無機物質でも有機物質でもよい。また、非磁性層には非磁性粉末と共に、必要に応じてカーボンブラックを混合してもよい。

本発明の非磁性層の光透過率は一般に波長 900 nm 程度の赤外線透過が 3% 以下が好ましい。マイクロビッカース硬度は、通常 25～60 kg/mm²、好ましくはヘッド当りを調整するために、30～50 kg/mm²であり、薄膜硬度計（日本電気製 HMA-400）を用いて、稜角 80 度、先端半径 0.1 μm のダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて測定することができる。

【0075】

非磁性層の非磁性粉末、カーボンブラックは放射線硬化層のそれが適用できる。それらのカーボンブラックは単独または組み合せて使用することができる。カーボンブラックを使用する場合、非磁性粉末の質量に対して 0.1～1000 質量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは非磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。したがって本発明で使用されるこれらのカーボンブラックは、非磁性層でその種類、量、組み合わせを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、PH などの先に示した諸特性を基に目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。

非磁性層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は、磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0076】

IV. 非磁性支持体

本発明に用いることのできる非磁性支持体としては、二軸延伸を行ったポリエ

チレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド等の公知のものが挙げられる。これらの中でもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドが好ましい。

これらの支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理などを行ってもよい。また、本発明に用いることのできる非磁性支持体の表面粗さはカットオフ値 0.25 mm において中心平均粗さ R_a 3 ~ 10 nm が好ましい。

【0077】

V. バックコート層

一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して繰り返し走行性が強く要求される。このような高い保存安定性を維持させるために、非磁性支持体の非磁性層および磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を設けることもできる。バックコート層用塗料は、研磨剤、帯電防止剤などの粒子成分と結合剤とを有機溶媒に分散させる。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができる。また、結合剤としては、例えば、ニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。

【0078】

VI. 下塗層

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上にさらに下塗層を設けてもよい。下塗層を設けることによって非磁性支持体と磁性層または非磁性層との接着力を向上させることができる。下塗層では、溶剤への可溶性のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂および電子線、紫外線等の電離放射線硬化型の各種の樹脂等を用いることができる。下塗層は厚さとして 0.2 μ m 以下のものが用いられる。

【0079】

VII. 層構成

本発明で用いられる磁気記録媒体の構成において、平滑化層の厚さは、上述のとおり 0.3 ~ 3.0 μ m の範囲である。また非磁性支持体の好ましい厚さは、

3～80 μm である。また、非磁性支持体と非磁性層または磁性層の間に下塗層を設けた場合、下塗層の厚さは0.01～0.8 μm 、好ましくは0.02～0.6 μm である。また、非磁性支持体の非磁性層および磁性層が設けられた面とは反対側の面に設けられたバックコート層の厚さは、0.1～1.0 μm 、好ましくは0.2～0.8 μm である。

【0080】

磁性層の厚さは、用いる磁気ヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.01～0.10 μm 以下であり、好ましくは0.02 μm 以上0.08 μm 以下であり、更に好ましくは0.03～0.08 μm である。また、磁性層の厚さ変動率は±50%以内が好ましく、さらに好ましくは±40%以内である。磁性層は少なくとも一層あればよく、磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0081】

本発明の非磁性層の厚さは、0.2～3.0 μm であり、0.3～2.5 μm であることが好ましく、0.4～2.0 μm であることがさらに好ましい。なお、本発明の磁気記録媒体の非磁性層は、実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、例えば不純物として、あるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本発明の効果を示すものであり、本発明の磁気記録媒体と実質的に同一の構成とみなすことができる。なお、実質的に同一とは、非磁性層の残留磁束密度が10 T \cdot m (100 G) 以下または抗磁力が7.96 kA/m (100 Oe) 以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力を持たないことを意味する。

【0082】

VIII. 製造方法

本発明で用いられる磁気記録媒体の磁性層塗布液を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要な応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれていてもかまわない。本発明で用いられる六方晶フェライト強磁性粉末または強磁性金属粉末、非磁性粉

末、ベンゼンホスホン酸誘導体、 π 電子共役系の導電性高分子、結合剤、カーボンブラック、研磨材、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を 2 つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性粉末または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（但し、全結合剤の 30 % 以上が好ましい）および磁性体 100 質量部に対し 15 ～ 500 質量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平 1-106338 号公報、特開平 1-79274 号公報に記載されている。また、磁性層用液および非磁性層用液を分散させるには、ガラスビーズを用いることができる。このようなガラスビーズは、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0083】

本発明の磁気記録媒体の製造方法は、例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に磁性層用塗布液を所定の膜厚となるように塗布する。ここで複数の磁性層用塗布液を逐次あるいは同時に重層塗布してもよく、下層の磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性層用塗布液もしくは下層の磁性層用塗布液を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピコート等が利用できる。これらについては例えば（株）総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和 58 年 5 月 31 日）を参考にできる。

【0084】

磁性層塗布液の塗布層は、磁気テープの場合、磁性層塗布液の塗布層中に含ま

れる強磁性粉末にコバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に磁場配向処理を施す。ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属微粉末の場合、一般的には面内2次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて3次元ランダムとすることもできる。六方晶フェライトの場合は一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。また、スピコートを用いて円周配向としてもよい。

乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できるようにすることが好ましく、塗布速度は20～1,000 m/分、乾燥風の温度は60℃以上が好ましい。また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行うこともできる。

【0085】

乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、例えばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。

カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。本発明の磁気記録媒体は、表面の中心面平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて0.1～4.0nm、好ましくは0.5～3.0nmの範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を60～100℃の範囲、好ましくは70～100℃の範囲、特に好ましくは80～100℃の範囲であり、圧力は100～500 kg/c

mの範囲、好ましくは200～450 kg/cmの範囲であり、特に好ましくは300～400 kg/cmの範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。

【0086】

熱収縮率低減手段として、低テンションでハンドリングしながらウエップ状で熱処理する方法と、バルクまたはカセットに組み込んだ状態などテープが積層した形態で熱処理する方法（サーモ処理）があり、両者が利用できる。前者は、バックコート層表面の突起写りの影響が少ないが、熱収縮率を大きく下げることができない。一方、後者のサーモ処理は、熱収縮率を大幅に改善できるが、バックコート層表面の突起写りの影響を強く受けるため、磁性層が面荒れし、出力低下およびノイズ増加を引き起こす。特に、サーモ処理を伴う磁気記録媒体で、高出力、低ノイズの磁気記録媒体を供給することができる。得られた磁気記録媒体は、裁断機、打抜機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0087】

IX. [物理特性]

本発明に用いられる磁気記録媒体の磁性層の飽和磁束密度は、100～300 T·m (1, 000～3, 000 G) である。また磁性層の抗磁力 (H_r) は、143.3～318.4 kA/m (1, 800～4, 000 Oe) であるが、好ましくは159.2～278.6 kA/m (2, 000～3, 500 Oe) である。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SFDおよびSFD r は0.6以下、さらに好ましくは0.2以下である。

【0088】

本発明で用いられる磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は、温度-10～40℃、湿度0～95%の範囲において0.5以下であり、好ましくは0.3以下である。また、帯電位は-500～+500 V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は、面内各方向で好ましくは0.98～19.6 GPa (100～2,000 kg/mm²)、破断強度は、好ましくは98～686 MPa (10～70 kg/mm²)、磁気記録媒体の弾性率は、面内各方向で好ましく

は $0.98 \sim 14.7 \text{ GPa}$ ($100 \sim 1,500 \text{ kg/mm}^2$)、残留のびは、好ましくは 0.5% 以下、 100°C 以下のあらゆる温度での熱収縮率は、好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下、最も好ましくは 0.1% 以下である。

【0089】

磁性層のガラス転移温度 (110 Hz で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点) は $50 \sim 180^\circ\text{C}$ が好ましく、非磁性層のそれは $0 \sim 180^\circ\text{C}$ が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^7 \sim 8 \times 10^8 \text{ Pa}$ ($1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$) の範囲にあることが好ましく、損失正接は 0.2 以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向において 10% 以内でほぼ等しいことが好ましい。

磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは 100 mg/m^2 以下、さらに好ましくは 10 mg/m^2 以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは 30 容量% 以下、さらに好ましくは 20 容量% 以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が保存安定性は好ましいことが多い。

【0090】

磁性層の TOPO-3D の mira 法で測定した中心面表面粗さ R_a は、 4.0 nm 以下であり、好ましくは 3.0 nm 以下であり、さらに好ましくは 2.0 nm 以下である。磁性層の最大高さ SR_{max} は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ SR_z は $0.3 \mu\text{m}$ 以下、中心面山高さ SR_p は $0.3 \mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ SR_v は $0.3 \mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 SS_r は $20 \sim 80\%$ 、平均波長 $\text{S}\lambda_a$ は $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。磁性層の表面突起は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の大きさのものを $0 \sim 2,000$ 個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィルターによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉末の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは $\pm 3 \text{ mm}$ 以内とすることが好ましい。

【0091】

本発明の磁気記録媒体における非磁性層と磁性層と間では、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし保存安定性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りをよくするなどである。

本発明の磁気記録媒体は、磁気記録媒体に磁気記録された信号を再生するヘッドについては特に制限はないが、MRヘッドのために用いることが好ましい。本発明の磁気記録媒体の再生にMRヘッドを用いる場合、MRヘッドには特に制限はなく、例えばGMRヘッドやTMRヘッドを用いることもできる。また、磁気記録に用いるヘッドは特に制限されないが、飽和磁化量が1.0 T以上であり、1.5 T以上であることが好ましい。

【0092】

【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、ここに示す成分、割合、操作、順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲で変更し得るものであり、下記の実施例に制限されるべきものではない。また、実施例中の「部」特に示さない限り質量部を示す。

(実施例1)

<磁性塗料の調整>

強磁性合金粉末(組成: Fe 89 at m%, Co 5 at m%, Y 6 at m%, Hc 1900 Oe、結晶子サイズ15 nm、BET比表面積60 m²/g、長軸径0.08 μm、針状比7, σs 150 emu/g) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで、

塩ビ系樹脂(日本ゼオン(株)MR110、重合度300)	10部
-----------------------------	-----

ポリエステルポリウレタン溶液	50部
----------------	-----

(SO₃Na 含量100 μeq/g、重量平均分子量4万、

ガラス転移温度70℃、シクロヘキサノン30%溶液)

を加え60分間混練した。次いで、

研磨剤 (Al_2O_3 粒子サイズ $0.3\ \mu\text{m}$)	2 部
カーボンブラック (粒子サイズ $40\ \mu\text{m}$)	2 部
メチルエチルケトン／トルエン = 1／1	200 部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに、

ブチルステアレート	2 部
ステアリン酸	1 部
メチルエチルケトン	50 部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性塗料を調製した。

【0093】

<非磁性塗料の調整>

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$ 、 SBET $52\ \text{m}^2/\text{g}$ 、表面处理 Al_2O_3 、 SiO_2 、 pH $6.5\sim 8.0$) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで日本ゼオン(株)製塩ビ系樹脂MR110(重合度300)を10部及びポリエステルポリウレタン溶液(SO_3Na 含量 $100\ \mu\text{eq}/\text{g}$ 、重量平均分子量4万、 Tg 70°C 、シクロヘキサノン30%溶液)50部を加えて60分間混練した。次いで、

メチルエチルケトン／シクロヘキサノン = 6／4	200 部
--------------------------	-------

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに、

ブチルステアレート	2 部
ステアリン酸	1 部
メチルエチルケトン	50 部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層用塗料を調製した。

【0094】

<放射線硬化塗料の調整>

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$ 、 SBET $52\ \text{m}^2/\text{g}$ 、表面处理 Al_2O_3 、 SiO_2 、 pH $6.5\sim 8.0$) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで、ポリエステルポリウレタン溶液(SO_3Na 含量 $100\ \mu\text{eq}/$

g、重量平均分子量 4 万、Tg 70℃、シクロヘキサノン 30% 溶液) 50 部を加えて 60 分間混練した。次いで、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン = 6/4 200 部を加えてサンドミルで 120 分間分散した。この分散液を分散液 A とする。

次いで、この分散液 A、表 1 に示した放射線硬化型化合物及び溶剤を表 1 に示した量で混合し、20 分間攪拌したものを 1 μ m の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、放射線硬化塗料を調製した。

【0095】

乾燥後の厚さが 0.5 μ m になるようにコイルバーを用いて厚さ 7 μ m、中心平均表面粗さ Ra 6.2 nm のポリエチレンテレフタレート支持体の表面に塗布したのち乾燥させ、塗膜表面に加速電圧 100 kV の電子線を吸収線量が 1 Mrad になるように照射し硬化させ、放射線硬化層を形成した。

その直後に放射線硬化層の上に非磁性塗料を、さらにその上に磁性塗料を乾燥後の厚みがそれぞれ 1.5 μ m、0.1 μ m になるように、リバー스로ールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料が未乾燥の状態では、5,000 ガウスの Co 磁石と 4,000 ガウスのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、溶剤を乾燥したものを金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を(速度 100 m/min、線圧 300 kg/cm、温度 90℃)で行なった後 3.8 mm 幅にスリットし、磁気テープを作製した。

【0096】

(実施例 2～4、比較例 1、2)

実施例 1 において、放射線硬化型化合物の種類及び添加量、分散液 A の添加量、並びに溶剤の添加量を表 1 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2～4、比較例 1、2 の磁気テープを作製した。

(比較例 3)

実施例 1 において、放射線硬化層を設けなかった以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 の磁気テープを作製した。

【0097】

(測定方法)

(1) 放射線硬化層の表面粗さ R_a

放射線照射硬化層を塗布、電子線照射したのち非磁性層、磁性層を塗設せずにサンプリングしその表面をデジタルオプティカルプロフィメーター (WYKO製) を用いて光干渉法によりカットオフ 0.25 mm の条件で中心平均粗さを R_a とした。

(2) 磁性層表面粗さ

(1) と同様の方法でテープサンプルの表面粗さ R_a を測定した。

(3) 電磁変換特性

DDS4 ドライブにて 4.7 MHz の単一周波数信号を最適記録電流で記録し、その再生出力を測定した。比較例 3 の再生出力を 0 dB とした相対値で示した。

(4) 放射線硬化層の摩擦係数

放射線硬化後、非磁性塗料と磁性塗料を塗布せずに作成したサンプルをスリットし、放射線硬化層の表面を SUS420J 製の 5 mm ϕ の棒に 180 度接触させて摺動速度 10 cm/sec で摺動したときの摩擦係数を測定した。測定環境は 23°C 50% RH で行った。

(5) 塗布機内での放射線硬化層表面のスリキズ発生

3,000 m 長塗布したとき、放射線硬化層表面に発生したスリキズを調べた。

測定結果を表 1 に示す。

【0098】

【表 1】

	放射線硬化層(質量部)					非磁性層 厚み (μm)	放射線硬化層 表面粗さRa (nm)	磁性層 表面粗さRa (nm)	電磁変換 特性 dB	放射線硬化層 の摩擦係数	塗布機内 パスロール でのスリキズ
	放射線硬化化合物		分散液A		溶剤						
	添加量	添加量	添加量	α 酸化鉄含有量							
実施例1	3PGA	70	105	30	175.0	1.5	2.3	2.6	0.6	0.31	発生せず
実施例2	3PGA	97	10.5	3	377.5	1.5	1.7	2.5	0.9	0.35	発生せず
実施例3	3PGA	99.7	1.05	0.3	397.8	1.5	1.6	2.3	1.1	0.41	発生せず
比較例1	3PGA	100	0	0	400.0	1.5	1.6	2.4	1.1	0.67	発生
比較例2	3PGA	60	140	40	100.0	1.5	3.2	3.2	-2.0	0.31	発生せず
実施例4	DCPA	95	10.5	3	369.5	1.5	1.6	1.9	1.7	0.36	発生せず
比較例3						1.5	-	3.4	0.0	0.32	発生せず

3PGA:トリプロピレングリコールジアクリレート (25°Cにおける粘度: 13mPa・sec)
DCPA:ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(25°Cにおける粘度: 117mPa・sec)

【 0 0 9 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、平滑性、電磁変換特性に優れ、製造工程中のウェブ搬送時の故障や磁性層の脱落が少ない、生産性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平滑性、電磁変換特性に優れ、製造工程中のウェブ搬送時の故障や磁性層の脱落が少ない、生産性に優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 (1) 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を含む層を塗設して放射線照射により硬化させた放射線硬化層、及び、強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層をこの順に有するか、(2) 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を含む層を塗設して放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末を結合剤中に分散した非磁性層、及び、強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層をこの順に有する、磁気記録媒体において、前記放射線硬化層中に無機粉末を放射線硬化型化合物 100 質量部に対して 0.3～30 質量部含有することを特徴とする磁気記録媒体。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 4 5 9 3
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 9 8 4 5
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 4 5 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社